

BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift DE 196 47 954 A 1

Aktenzeichen: 196 47 954 1  
Anmeldetag: 20. 11. 96  
Offenlegungstag: 4. 6. 98

Int. Cl. 5:  
**C 08 L 45/00**  
C 08 L 23/00  
C 08 J 5/18  
B 29 C 41/24  
H 01 G 4/18  
(C08L 45/00;23:00)

DE 196 47 954 A 1

Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

Erfinder:  
Kochern, Karl Heinz, Dr., 66386 St Ingbert, DE; Rasp,  
Wolfgang, Dipl. Ing., 66424 Homburg, DE; Pfeiffer,  
Herbert, Dr., 55126 Mainz, DE; Hatke, Wilfried, Dr.,  
65719 Hofheim, DE

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(3) Biaxial orientierte Folie aus cycloolefinischen Polymeren, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

(3) Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige Folie aus Cycloolefinpolymeren, die eine Basisschicht und mindestens eine Deckschicht, wobei die Basisschicht im wesentlichen aus einem Cycloolefinpolymeren (COP) mit einer Glastemperatur  $T_g$  aufgebaut ist und die Deckschicht im wesentlichen aus einer Mischung aus Cycloolefinpolymeren aufgebaut ist und die Mischung aus Cycloolefinpolymeren mindestens zwei Cycloolefinpolymeren (COP<sub>1</sub> und COP<sub>2</sub>) umfasst, deren Glastemperaturen  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  sich um mindestens 5 °C unterscheiden, wobei  $T_g$ ,  $T_{g1} > 5$  °C und gleichzeitig die Bedingung  $T_{g1}$ ,  $T_{g2} > 5$  °C erfüllt ist.

DE 196 47 954 A 1

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige Folie aus Cycloolefinpolymeren mit einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, wobei die Basisschicht im wesentlichen aus Cycloolefinpolymeren (COP) mit einer Glas-temperatur  $T_g$  aufgebaut ist und die Deckschicht im wesentlichen aus einer Mischung aus Cycloolefinpolymeren aufgebaut ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung. Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch ein verbessertes Verarbeitungsverhalten und verbesserte elektrische Eigenschaften aus. Sie ist hervorragend für den Einsatz als Kondensatordielektrikum geeignet.

Cycloolefinpolymere sind bekannte Materialien, die sich durch hohe Wärmeformbeständigkeiten, hohe Elastizitätsmodule, geringe Wasseraufnahme und gute dielektrische Eigenschaften auszeichnen. Im Stand der Technik sind ebenfalls Folien aus Cycloolefinpolymeren bekannt.

Die DD-A-224 538 beschreibt die Herstellung von Folien aus Norbornen-Ethylen Copolymeren durch ein Gießfilmverfahren. In den europäischen Anmeldungen EP-A-0 384 694, EP-A-0 610 814, EP-A-0 610 815 und EP-A-0 610 816 wird die Herstellung von Cycloolefinpolymerfolien durch Schmelzextrusion beschrieben. Nach dieser Lehre erfolgt die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch monoaxiales oder biaxiales Verstrecken der Folien.

Die DD-241 971 und DD-224 538 führen aus, daß sich Folien aus Cycloolefinpolymeren durch niedrige dielektrische Verlustfaktoren ( $\tan \delta$ ) auszeichnen. Es ist angegeben, daß der  $\tan \delta$  für COC-Folien bis zu  $1,2 \cdot 10^{-5}$  betragen kann. Wie in DD-241 971 weiter ausgeführt wird, sind niedrige Werte für  $\tan \delta$  vor allem für hochfrequente Wechselstromanwendungen der Folien von Interesse, da dann elektrische Verlustleistungen in der Folie und Erwärmung vermieden werden.

In EP-A-0 384 694 wird beschrieben, daß Cycloolefinpolymere zu orientierten Folien mono- und biaxial verstreckt werden können. Die Schrift führt aus, daß die Polymeren vor dem Streckprozeß auf Temperaturen oberhalb des Glaspunktes erhitzt werden müssen. Es ist erwähnt, daß der Folie zur Vermeidung von Verblockung bei der Weiterverarbeitung Additive, wie z. B. Antiblockmittel zugesetzt werden können. Elektrische Eigenschaften der Folien aus Cycloole-

polymeren (COC) und deren Verwendung als Kondensatordielektrikum. Es ist beschrieben die mono- oder biaxiale Verstreckung in einem Temperaturintervall von  $40^\circ\text{C}$  unterhalb bis  $50^\circ\text{C}$  oberhalb des Glaspunktes des COC's durchzuführen. Es wird empfohlen, feine inerte Partikel zur Verbesserung der Weiterverarbeitbarkeit, des Schlupf- und Wickelverhaltens in die Folie einzuarbeiten. Als Beispiele für inerte Partikel sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Silikate, Carbonate, Sulfide, Polytetrafluorethylen, Talkum, Titiumfluorid und verschiedene Salze von organischen Säuren genannt.

Die bekannten Folien aus Cycloolefinpolymeren sind bezüglich ihrer Weiterverarbeitbarkeit, insbesondere bezüglich des Schlupf- und Wickelverhaltens verbesserungsbedürftig. Darüberhinaus sind hervorragende elektrische Eigenschaften, wie niedriger elektrischer Verlustfaktor und hohe elektrische Durchbruchspannung gefordert. Diese Vorteile dürfen durch die Verbesserung des Schlupf- und Wickelverhaltens nicht beeinträchtigt werden.

Es ist bekannt, daß beim Einsatz der bekannten nicht polymeren organischen und/oder anorganischen Antiblockmittel die Haftung der Partikel in der Cycloolefinpolymermatrix schlecht ist. Darüberhinaus besteht die Gefahr, daß während des Streckprozesses Hohlräume (Vakuolen) gebildet werden. Beide Effekte verschlechtern die elektrischen Eigenschaften der Folie in äußerst unerwünschter Weise.

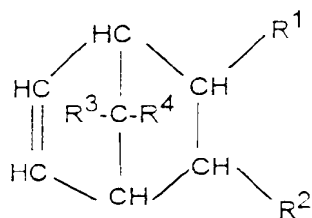
In den weitaus häufigsten Anwendungsbereichen werden Kondensatorfolien metallisiert. Leider führen die vorstehend genannten Additive häufig zu Problemen bei der Metallisierung der Folienoberfläche. Die Metallschicht haftet auf herausragenden Partikeln schlecht und wird zusätzlich durch Herauslösen der Antiblockmittel fehlerhaft. Schlechte Metallhaftung und Fehlstellen in der Metallschicht sind bei Kondensatorfolien besonders problematisch. Es kommt insbesondere zur Verschlechterung der Verlustfaktoren und die Folie ist für ihre vorgesehene Anwendung nicht mehr einsetzbar.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, die vorstehend beschriebenen Nachteile der bekannten Folien zu vermeiden. Insbesondere soll eine Cycloolefinpolymerfolie mit niedrigem Schlupf und guten elektrischen Eigenschaften zu Verfügung gestellt werden. Die Folie soll gut zu Verarbeiten sein, eine niedrige Reibung aufweisen und nicht verblocken. Die Verbesserung des Schlupfverhaltens darf aber die Verwendbarkeit der Folie als Kondensatorfolie nicht beeinträchtigen. Sie muß daher insbesondere einen niedrigen elektrischen Verlustfaktor aufweisen.

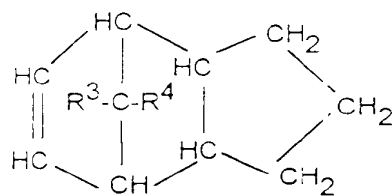
Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird gelöst durch eine Folie der eingangs genannten Gattung, deren kennzeichnende Merkmale darin bestehen, daß die Mischung aus Cycloolefinpolymeren der Deckschicht mindestens zwei Cycloolefinpolymere  $\text{COP}_1$  und  $\text{COP}_2$  enthält, deren Glas-temperaturen  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  sich um mindestens  $5^\circ\text{C}$  unterscheiden, wobei  $T_{g2} - T_{g1} > 5^\circ\text{C}$  ist und gleichzeitig die Bedingung  $T_{g2} - T_g > 5^\circ\text{C}$  erfüllt ist.

Die Basisschicht der erfindungsgemäßen Folie ist aus Cycloolefinpolymeren bzw. aus Cycloolefinpolymer-Mischung aufgebaut. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 90-100 Gew.-% Cycloolefinpolymer bzw. Mischung und gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen. Vorzugsweise enthält die Basisschicht mindestens 95-99 Gew.-%, insbesondere 98-99 Gew.-%, Cycloolefinpolymere bzw. Mischung. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der Basisschicht.

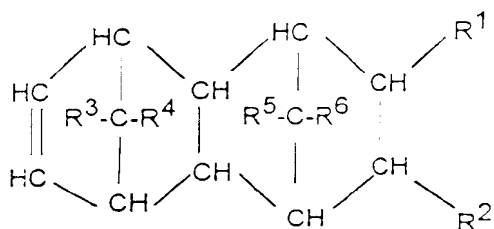
Cycloolefinpolymere sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Homopolymere oder Copolymere, welche polymerisierte Cycloolefineinheiten und gegebenenfalls acyclische Olefine als Comonomer enthalten. Für die vorliegende Erfindung sind Cycloolefinpolymere geeignet die 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, insbesondere 50-95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Cycloolefineinheiten enthalten. Bevorzugt sind Polymere die aus cyclischen Olefinen der Formeln I, II, III, IV, V oder VI aufgebaut sind:



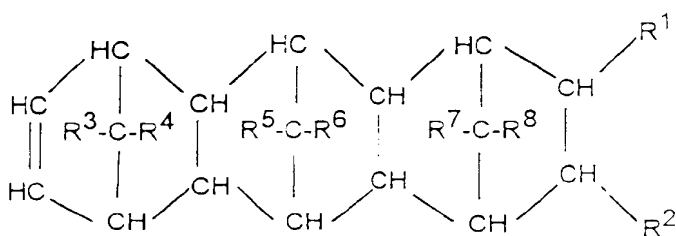
(1)



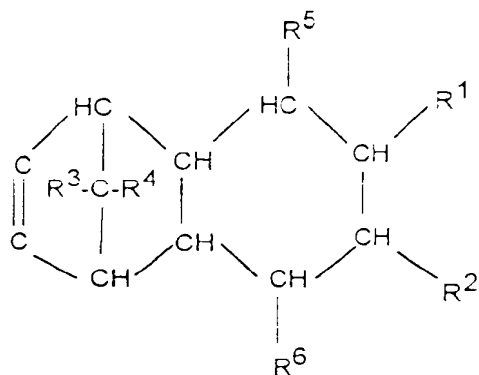
(11)



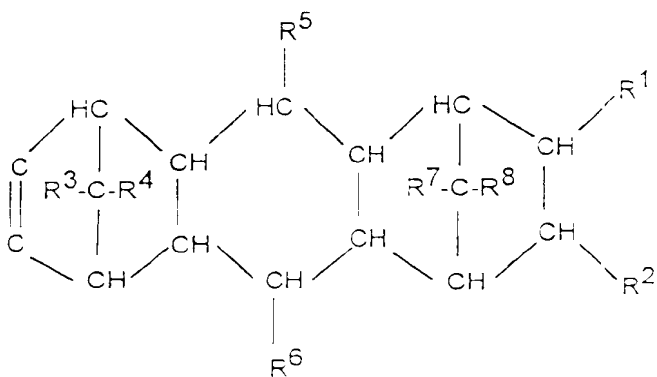
(11)



(IV)



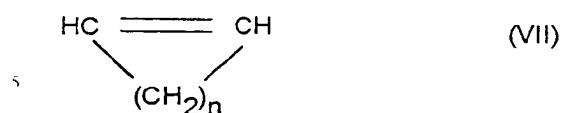
M



(VI)

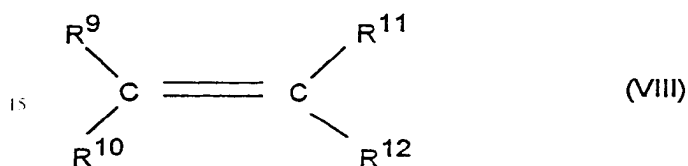
Die beiden Reaktionen (1) und (2) sind Reaktionen, die in der Natur vorkommen. Die Reaktion (1) ist eine Redoxreaktion, bei der Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasser reagiert. Die Reaktion (2) ist eine Redoxreaktion, bei der Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas zu Wasser reagiert.

polymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel VII enthalten:



worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymeren 0 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten eines acyclischen Olefins der Formel VIII enthalten:



worin  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Kohlenwasserstoffrest, z. B. einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylrest oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Arylrest bedeuten.

Ebenfalls geeignet sind Cycloolefinpolymere, welche durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI und anschließende Hydrierung erhalten werden.

Cycloolefinhomopolymere sind aus einem Monomeren der Formeln I, VI aufgebaut. Für die Zwecke dieser Erfindung

mit der Formel VII als Comonomer enthalten. Dabei sind als acyclische Olefine solche bevorzugt die 2 bis 20 C-Atome aufweisen, insbesondere unverzweigte acyclische Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder Butylen. Der Anteil polymerisierter Einheiten acyclischer Olefine der Formel VIII beträgt bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Cycloolefinpolymers.

Unter den vorstehend beschriebenen Cycloolefinpolymeren sind insbesondere diejenigen bevorzugt die polymerisierte Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Bevorzugt sind auch Cycloolefinecopolymere, die polymerisierte Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Ethylen enthalten (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren).

Die vorstehend beschriebenen Cycloolefinpolymeren weisen im allgemeinen Glastemperaturen  $T_g$  zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  auf. Die Viskositätszahl (Dekalin,  $135^\circ\text{C}$ , DIN 53 728) liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 200 ml/g, bevorzugt zwischen 50 und 150 ml/g.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganen werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A 0 156 464 beschrieben. EP-A 0 283 164, EP-A 0 407 870, EP-A 485 893 und EP-A 0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Schriften beschriebenen Herstellverfahren von Cycloolefinpolymeren wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Die erfindungsgemäße Folie weist neben der vorstehend beschriebenen Basisschicht mindesten eine, vorzugsweise beidseitig, Deckschicht/en auf. Diese Deckschicht/en ist/sind im wesentlichen auch aus den vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Cycloolefinpolymeren aufgebaut. Es ist erfindungswesentlich, daß die Deckschicht mindestens zwei verschiedene der vorstehend für die Basisschicht beschriebenen Cycloolefinpolymere  $\text{COP}_1$  und  $\text{COP}_2$  enthält, welche sich in ihrem Glaspunkt unterscheiden. Die Differenz der Glaspunkte  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  beträgt mindestens  $5^\circ\text{C}$ , bevorzugt mindestens  $10$  bis  $150^\circ\text{C}$ , insbesondere  $20$  bis  $100^\circ\text{C}$ , wobei  $T_{g2} > T_{g1}$  ist.

Weiterhin ist es vorteilhaft, daß der höhere Glaspunkt  $T_{g2}$  des  $\text{COP}_2$  auch über dem Glaspunkt  $T_g$  des Cycloolefinpolymeren der Basisschicht liegt. Hierbei ist eine Differenz von mindestens  $5^\circ\text{C}$ , bevorzugt mindestens  $10$  bis  $150^\circ\text{C}$ , insbesondere  $20$  bis  $100^\circ\text{C}$  bevorzugt, wobei  $T_{g2} > T_g$  gilt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Zusatz eines Cycloolefinpolymeren  $\text{COP}_2$  mit erhöhtem Glaspunkt  $T_{g2}$  in der (den) äußeren Deckschichten eine raue Oberfläche beim Verstrecken der Folie erzeugt wird. Je nach Art und Menge des Cycloolefinpolymeren  $\text{COP}_2$  mit erhöhtem Glaspunkt kann die Oberflächenrauheit der Folie exakt eingestellt und den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden. Durch diese Maßnahme ist es möglich auf gängige partikelförmige Antiblockmittel zu verzichten. Im Ergebnis ist die erfindungsgemäße Folie besser zu metallisieren und besser zu verarbeiten als vergleichbare Folien mit partikelförmigen Antiblockmitteln. Es wurde gefunden, daß das zugesetzte  $\text{COP}_2$  keine separierten Partikel in der Deckschicht bildet, aber überraschenderweise dennoch zu einer aufgerauhten Folienoberfläche führt. Dabei zeichnet sich die aufgerauhte Oberfläche der erfindungsgemäßen Folie durch eine besonders gleichmäßige raue Oberflächenstruktur aus, die nicht erwartet wurde.

Darüber hinaus ergeben sich weitaus geringere dielektrische Verlustfaktoren im Vergleich zu Folien aus Cycloolefinpolymeren mit üblichen partikelförmigen Antiblockmitteln.

Im allgemeinen enthält die Deckschicht insgesamt mindestens 90 bis 100 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Cycloolefinpolymeren  $\text{COP}_2$  und  $\text{COP}_1$ , vorzugsweise 95 bis 99 Gew.-%, insbesondere 98 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht. Diese Angaben beziehen sich auf den Gesamtgehalt an Cycloolefinpolymer ( $\text{COP}_2$  und  $\text{COP}_1$ ). Gegebenenfalls kann die Deckschicht zusätzlich übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen enthalten.



des Glaspunkts  $T_g$  des  $COP_2$  liegen. Die  $T_q$  kann im Prinzip unabhängig von  $T_g$  gewählt werden, so daß  $T_q$  über oder unter  $T_g$  liegen kann. Die  $T_g$  kann im Prinzip unabhängig von  $T_g$  gewählt werden, so daß  $T_q$  über oder unter  $T_g$  liegen kann. Gleichzeitig ist aber zu berücksichtigen, daß dabei die Strecktemperaturen wie vorstehend erläutert oberhalb der Glaspunkte  $T_g$  und  $T_{g1}$  der übrigen Cycloolefinpolymere liegen sollte. Diese Bedingungen sind einzuhalten, um bei einer guten Verstreckbarkeit der Folie die gewünschte Oberflächenrauigkeit ohne zusätzliche Antiblockmittel zu erzielen.

Durch die Zumischung des Cycloolefinpolymeren  $COP_2$  in der (den) Deckschicht(en) mit einem erhöhten Glaspunkt  $T_{g2}$  kommt es vermutlich beim Verstreckprozeß zu einem Aufreißen der Oberflächenschichten und dadurch zu einer aufgerauten Oberfläche ohne Ausbildung von separierten Partikeln aus  $COP_2$ . Überraschenderweise kann bei der vorliegenden Erfindung die Oberflächenrauheit in breiten Grenzen durch Art und Menge der eingesetzten Cycloolefinpolymere in der (den) Deckschicht(en) eingestellt werden; dadurch werden gute Gleitreibungswerte und im Vergleich zum Einsatz üblicher Antiblockmittel verbesserte dielektrische Verlustfaktoren erzielt.

Die erfindungsgemäße Folie kann mittels üblicher dem Fachmann bekannten Verfahren metallisiert werden. Die bei der Metallisierung auf mindestens eine Oberflächenschicht der Folie aufgebrachte Metallschicht kann aus jedem geeigneten Metall bestehen. Bevorzugt sind Schichten aus Aluminium, Zink, Gold oder Silber oder aus entsprechenden Legierungen, wobei Aluminium oder aluminiumhaltige Legierungen besonders bevorzugt sind. Als geeignete Metallisierungsverfahren seien die Elektroplattierung, das Besputtern und die Vakuumbedampfung genannt, wobei die Vakuumbedampfung bevorzugt ist. Die Dicke der Metallschicht beträgt etwa 20 bis 600 nm, vorzugsweise 25 bis 100 nm.

Gegebenenfalls wird die Folie vor der Metallisierung mittels Flamme oder Corona Oberflächenbehandelt. Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann aber auch ohne vorherige Maßnahme zur Erhöhung der Oberflächenenergie mit einer Metallschicht versehen werden. Der Vorteil dieser Ausführungsform ist darin zu sehen, daß die Cycloolefinpolymerfolie nicht nur einseitig sondern auch beidseitig metallisiert werden kann. Aus den metallisierten Cycloolefinpolymerfolien lassen sich nach üblichen Verfahren Kondensatoren herstellen.

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1 (Herstellung von $COP_1$ mit $T_g$ 140°C)

Ein 1,5-dm<sup>3</sup> Kolben wurde mit 1 Liter Benzinfraktion (Siedebereich: 90 bis 110°C) und 20 ml toluolische Methylaluminioxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminioxan der Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) befüllt und bei 70°C ca. 30 min gerührt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nach Ablassen der Lösung wurde der Reaktor mit 480 cm<sup>3</sup> einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen in Toluol gefüllt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethylen (6 bar G) wurde die Lösung mit Ethylen gesättigt und anschließend 10 cm<sup>3</sup> der toluolischen Methylaluminioxanlösung in den Reaktor gegeben und 5 Minuten bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 5,43 mg Isopropylen-(1-cyclopentadienyl)-(1-indenyl)zirkondichlorid in 10 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben. Unter Rühren (750 UPM) wurde 30 Minuten bei 70°C polymerisiert, wobei der Ethylen-  
druck durch Nachdosieren bei 18 bar G gehalten wurde. Die homogene Reaktionslösung wurde in ein Gefäß abgelassen und mit ca. 1 ml Wasser versetzt. Anschließend wird die Lösung mit einem Filterhilfsmittel versetzt und über eine Drucknutsche filtriert. Diese Lösung wird schnell in 5 dm<sup>3</sup> Aceton eingegossen, 10 min gerührt und filtriert. Der erhaltene Feststoff wurde mit Aceton gewaschen. Das erneut filtrierte Polymer wurde bei 80°C und einem Druck von 0,2 bar 15 Stunden getrocknet.

Es wurden 89,1 g eines farblosen Polymeren erhalten. Zur Bestimmung der Viskositätszahl wurden 0,1 g des Polymeren in 100 ml Dekalin gelöst. Die Lösung wurde in einem Kapillarrisikosimeter bei 135°C vermessen. Die Viskositätszahl betrug 56,5 dl/g. Die Glasstemperatur wurde mit einem DSC7 der Firma Perkin Elmer bestimmt. Die Glasstemperatur wurde bei einer Heizrate von 20°C/min aus der 2. Heizkurve ermittelt und betrug 140°C. Der Gehalt an Ethylen wurde mittels <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie zu 49 Mol-% ermittelt. Das Molekulargewicht des Polymeren wurde mittels Gelpermeationschromatographie bei 135°C in ortho-Dichlorbenzol ermittelt. Als Standard wurden Polyethylenfraktionen verwendet. Für das Polymer wurden folgende Werte gefunden:  
 $M_n$ : 21 500 g/mol;  $M_w$ : 45 000 g/mol;  $M_w/M_n$ : 2,1.

#### Beispiel 2 (Herstellung von $COP_2$ mit $T_g$ : 165°C)

Die Herstellung des Polymeren erfolgte nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren. Es wurde ein Ethylen-  
druck von 5 bar G eingestellt und 4,78 mg Isopropylen-(6-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid als Katalysator verwendet. Nach Isolierung des Polymeren wurden folgende Mengen und Eigenschaften gefunden:  
Ausbeute: 56 g; Lösungsviskosität: 81 ml/g; Glasstufe: 163°C; Ethylengehalt: 45 Molprozent; Molekulargewicht:  $M_n$ : 43 900 g/mol,  $M_w$ : 83 800 g/mol;  $M_w/M_n$ : 1,9.

#### Beispiel 3 (Herstellung einer Mischung aus $COP_1$ und $COP_2$ )

In einem Doppelschneckenextruder wurde bei einer Schmelztemperatur von 240°C eine Mischung aus 16 kg  $COP_1$  und 4 kg  $COP_2$  extrudiert und der erstarrte Schmelzestrand anschließend granuliert. Es wurden 19,2 kg eines farblosen, trüben Granulats erhalten. Die Untersuchung mittels DSC ergab eine Glasstufe bei 139°C ( $T_{g1}$ ) und eine weitere, weniger stark ausgeprägte Glasstufe bei 164°C ( $T_{g2}$ ).

#### Beispiel 4 (Herstellung einer Mischung aus $COP_1$ und Syloblock 44)

In einem Doppelschneckenextruder wurde bei einer Schmelztemperatur von 240°C eine Mischung aus 16 kg  $COP_1$  und 4 kg Syloblock 44 (Firma W.R. Grace) extrudiert und der erstarrte Schmelzestrand anschließend granuliert. Es wurden 19,3 kg eines farblosen, trüben Granulat erhalten. Die Untersuchung mittels DSC ergab eine Glasstufe bei 139°C

## Vergleichsbeispiel 7

Durch Coextrusion und anschließende statische Verstreckung in Längs- und Querrichtung wurde eine dreischichtige Folie mit einem Ab-V-Schnittmaßstab hergestellt, die Basissechschicht aus zwei gleich dicken Deckschichten (Abb. 2a) besteht.

Die Basissechschicht besteht im wesentlichen aus dem COP<sub>1</sub> wie in Beispiel 1 beschrieben und enthält 0,2 Gew.-% eines phenylischen Stabilisators. Die beiden Deckschichten bestehen im wesentlichen aus 0,8 Gew.-% des COP<sub>1</sub> aus Beispiel 1 und 1 Gew.-% des COP<sub>2</sub> aus Beispiel 2 bezogen auf das Gesamtgewicht der Coextrusionspolymeren in der jeweiligen Deckschicht sowie 0,2 Gew.-% eines phenylischen Stabilisators bezogen auf das Gesamtgewicht der Deckschicht.

Die einzelnen Schichten der Folie wurden bei einer Extrudiertemperatur von 230°C und einer Düsentemperatur von 240°C zunächst durch eine Breitschneidwalze extrudiert. Die austretenden Schmelzeströme wurden auf einer 90°C heißen Abzugswalze abgezogen und anschließend bei Temperaturen von 180 bis 190°C in Längsrichtung (Längsstreckverhältnis 2,0) und danach bei Temperaturen von 170°C bis 175°C in Querrichtung (Querstreckverhältnis 3,2) verstreckt und anschließend aufgerollt.

Die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Folien zeigten ein ausgezeichnetes Verformverhalten ohne Bruchbildung.

## Vergleichsbeispiel 8 (a)

Durch Coextrusion und anschließende statische Verstreckung in Längs- und Querrichtung wurde eine dreischichtige Folie mit einem Ab-V-Schnittmaßstab hergestellt, die die Basissechschicht aus zwei gleich dicken Deckschichten (Abb. 2a) besteht.

Die Basissechschicht bestand im wesentlichen aus dem COP<sub>1</sub> wie in Beispiel 1 beschrieben und enthält 0,2 Gew.-% eines phenylischen Stabilisators. Die beiden Deckschichten bestanden im wesentlichen ebenfalls aus dem COP<sub>1</sub> des Beispiels 1 sowie 0,2 Gew.-% eines phenylischen Stabilisators.

Basis- und Deckschichten wurden wie in Beispiel 5-7 beschrieben bei einer Extrudiertemperatur von 230°C und einer Düsentemperatur von 240°C zunächst auf einer 90°C heißen Abzugswalze extrudiert und anschließend bei Temperaturen von 180 bis 190°C in Längsrichtung (Längsstreckverhältnis 2,0) und danach bei Temperaturen von 170°C bis 175°C in Querrichtung (Querstreckverhältnis 3,2) verstreckt und anschließend aufgerollt.

Die so hergestellte Folie hatte die Eigenschaften wie in Tabelle 1 aufgeführt. Die Folien wiesen eine hohe Reibung gegeneinander auf und ließen sich deshalb nicht miteinander aufwickeln.

## Vergleichsbeispiel 9 (a) und (b)

Herstellung einer mehrschichtigen Folie aus COP<sub>1</sub> und Syonolac 44 als Aktiv in der Deckschicht

Durch Coextrusion und anschließende statische Verstreckung in Längs- und Querrichtung wurde eine dreischichtige Folie mit einem Ab-V-Schnittmaßstab hergestellt, die die Basissechschicht aus zwei gleich dicken Deckschichten (Abb. 2a) besteht.

Die Basissechschicht bestand im wesentlichen aus dem COP<sub>1</sub> wie in Beispiel 1 beschrieben und enthält 0,2 Gew.-% eines phenylischen Stabilisators. Die beiden Deckschichten bestanden im wesentlichen aus 0,8 Gew.-% des COP<sub>1</sub> aus Beispiel 1 und 0,4 Gew.-% Syonolac 44 bezogen auf das Gesamtgewicht des Coextrudierten copolymeren COP<sub>1</sub> in der jeweiligen Deckschicht sowie 0,2 Gew.-% eines phenylischen Stabilisators bezogen auf das Gesamtgewicht der Deckschicht.

Basis- und Deckschichten wurden bei einer Extrudiertemperatur von 230°C und einer Düsentemperatur von 240°C zunächst auf einer 90°C heißen Abzugswalze extrudiert und anschließend bei Temperaturen von 180 bis 190°C in Längsrichtung (Längsstreckverhältnis 2,0) und danach bei Temperaturen von 170°C bis 175°C in Querrichtung (Querstreckverhältnis 3,2) verstreckt und anschließend aufgerollt. Die so hergestellte Folie hatte die Eigenschaften wie in Tabelle 1 aufgeführt.

## Vergleichsbeispiel 10

Es wurde eine Folie hergestellt, die im Vergleichsbeispiel 7 im wesentlichen identisch war, mit Ausnahme des Syonolac 44 in der Deckschicht, welche auf 0,8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Coextrudiertenpolymeren (COP<sub>1</sub> und COP<sub>2</sub> gesamt) der Folienmischmenge war. Die Folienmischmenge war 1,0 und die Verarbeitungsbedingungen entsprachen denjenigen des Vergleichsbeispiels 7.

Die so hergestellte Folie hatte die Eigenschaften, die durch einen mittleren Gleitreibungskoeffizienten ausweist, der denjenigen von Syonolac 44 ein wenig übersteigt. Gleitzeitmessungen zeigten, daß Syonolac 44 deutlich geringere Verluste an Polymeren gegenüber den Syonolac 44 enthaltenden Vergleichsmischungen verursacht, während die Verluste gegenüber dem Syonolac 44 enthaltenden Vergleichsmischungen geringfügig höher sind. Diese Folien sind nicht so stark wie Syonolac 44 enthaltende Folien, die in der Folienmischmenge verwendet wurden. Syonolac 44 enthaltende Folien zeigten ein ausgezeichnetes Verformverhalten.

Tabelle 1: Eigenschaften der biaxial orientierten Folien gemäß Beispiel und Vergleichsbeispiel

Beispiel	B 5	B 6	B 7	VB 8	VB 10	VB 11	VB 12
Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	23	12	8	20	12	8	6
E-Modul ( $\text{N/mm}^2$ )							
MD	3200	3300	3300	3400	3100	3200	3400
TD	3400	3700	3900	3500	3700	3600	3500
Reißfestigkeit ( $\text{N/mm}^2$ )							
MD	80	90	80	71	51	55	66
TD	120	150	160	110	76	84	61
Reißdehnung (%)							
MD	5	41	23	82	14	28	32
TD	66	47	51	48	33	39	23
Gleitreibungskoeffizient ( $R_A/R_L$ )	0,5	0,39	0,39	> 1,0	0,85	0,9	0,8
Dielekt., Verlustfaktor bei 23°C, 50 % rel. Feuchte							
0,1 kHz	--	--	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5 \cdot 10^{-4}$	--	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
1,0 kHz	--	--	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5 \cdot 10^{-4}$	--	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
10 kHz	--	--	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5 \cdot 10^{-4}$	--	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Perthometer	R/R	R/R	R/R	R/R	R/R	R/R	R/R
Rz ( $\mu\text{m}$ )	0,50/0,42	0,87/0,99	0,88/0,80	0,13/0,02	1,16/1,54	1,44/1,55	1,64/1,66
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0,10/0,08	0,17/0,16	0,15/0,13	0,08/0,01	0,18/0,24	0,20/0,23	0,20/0,19
Gehalt an COP <sub>2</sub> bzw.	2	2	2	0	0,4	0,4	0,15
Antiblockmittel (Gew.-%)	COP <sub>2</sub>	COP <sub>2</sub>	COP <sub>2</sub>	-	Sylobloc	Sylobloc	Sylobloc

Ri: Folieninnenseite RA: Folienußenseite

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:



# DE 196 47 954 A 1

## Viskositätszahl<sup>1)</sup>

Die Viskositätszahl ist ein Maß für die Molekülgröße. Die Viskositätszahl wird nach DIN 53 728, Teil 4, mit folgender Methode bei optimaler Lösung bei 135 °C gemessen:

## Glastemperatur

Die Glastemperaturen wurden nach DIN 53 755 bei 20 Hz mit einer 2-Heizkurve bestimmt.

## Ethylengehalt

Der Ethylengehalt der COP wurde durch <sup>13</sup>C-NMR bestimmt.

## Molekulargewichtsbestimmung (M<sub>w</sub> und M<sub>n</sub>)

Die Molekulargewichte der Proben wurden mit der Gelpermeationschromatographie mit Polyethylen als Standard bestimmt. Als Lösungsmittel wurde o-Dichlorbenzol bei einer Temperatur von 135 °C benutzt. Es wurde ein Waters 150C M-CGPC mit einer HPL-Säulenheizung (500 × 100 mm linear) und einer RI-64 als Katheter verwendet.

## Gleitreibung

Die Gleitreibung wurde in Anlehnung an DIN 53 375 bestimmt und an die Flächen aufgetragen gegen die Fließtemperatur gemessen. Die Gleitreibungszahl wurde zu 14 Tage nach Herstellung der Folie bestimmt (bei 23 °C und 50% rel. Luftfeuchte).

## Rauigkeit

Die Rauigkeit wurde nach DIN 4768 bei einem Ausschlag von 0,25 mm bzw. 0,08 mm bestimmt.

## Reißfestigkeit, Reißdehnung

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden nach DIN 53 455 bestimmt.

## Fl-Max

Der Fl-Max wird gemäß DIN 53 457 bzw. ASTM 882 bestimmt.

## Verlustrfaktor

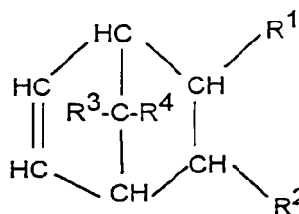
Bestimmt nach DIN 53 483 bei 23 °C und 50% rel. Luftfeuchte bei einer Messspannung von 1 Volt und aufgestrichen Silberelektroden (20 cm<sup>2</sup>, 150 nm Schichtdicke).

## Patentansprüche

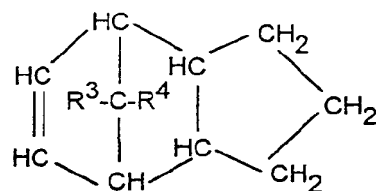
1. Mehrschichtige Folie aus Cycloolefinpolymer mit einer Basisschicht und mindestens einer Deckschicht, wobei die Basisschicht im wesentlichen aus einem Cycloolefinpolymeren COP mit einer Glasstemperatur  $T_g$  aufgetragen ist und die Deckschicht im wesentlichen aus einer Mischung aus Cycloolefinpolymeren aufgetragen ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung aus Cycloolefinpolymeren mindestens zwei Cycloolefinpolymere (COP<sub>1</sub> und COP<sub>2</sub>) enthält, deren Glasstemperaturen  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  sich um mindestens 5 °C unterscheiden, wobei  $T_{g1} > T_{g2} > 5 °C$  und gleichzeitig in der Bedingung  $T_{g1} - T_{g2} > 5 °C$  erfüllt ist.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht mindestens 90 bis 100 Gew.-% Cycloolefinpolymer oder eine Cycloolefinpolymermischung und gegebenenfalls Zusatzstoffe enthält.

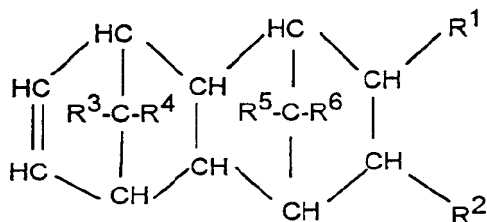
3. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymer der Basisschicht 91 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Cycloolefinmonomeren der Formeln I, II, III, IV, V oder VI enthält.



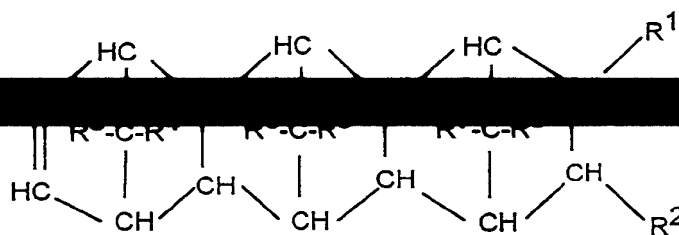
(I)



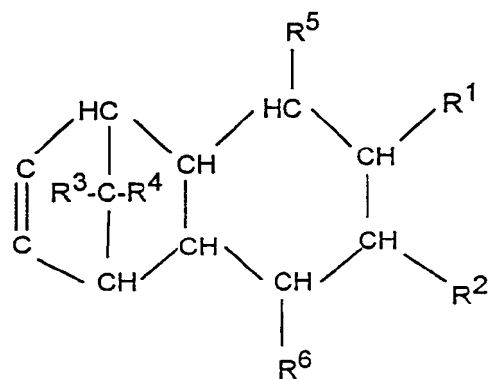
(II)



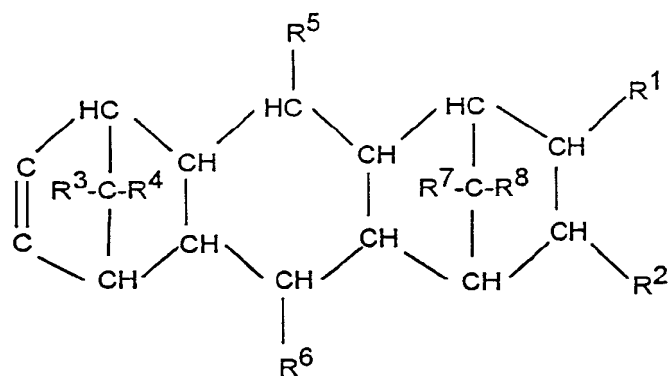
(III)



(IV)



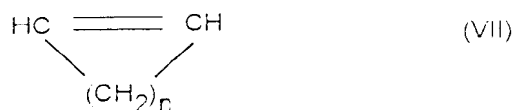
(V)



(VI)

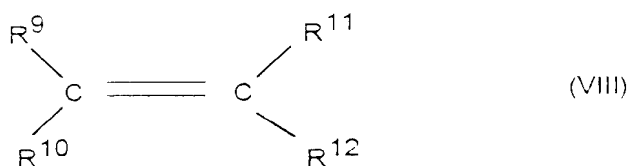
worin  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeuten oder zwei oder mehrere Reste  $R^1$  bis  $R^8$  cyclisch verbunden sind, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können.

4. Folie nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere der Basissschicht ein Cycloolefin-copolymer ist und bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefin-copolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel VII enthält:



wobei  $n$  eine Zahl von 2 bis 7 ist.

5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere der Basissechicht ein Cycloolefincopolymer ist, das bis zu 99 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymeris polymerisierte Einheiten eines cyclischen Olefins der Formel VIII enthält:



wobei  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Arylrest bedeuten.

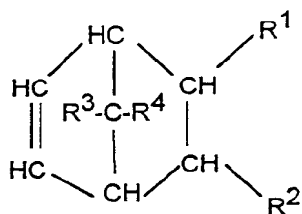
6. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere der Basissechicht ein Norbornen/Tricyclen-Copolymer oder Tetraacyclododecyltricyclen-Copolymer mit einem Ethyl-  
 15 Gehalt von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Copolymeren, ist.

7. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere der Basissechicht eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $400^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  und eine Viskositätszahl (Dexalin,  $135^\circ\text{C}$ , DIN 53 728) zwischen 0,1 und 200 mg, bevorzugt zwischen 50 und 150 mg aufweist.

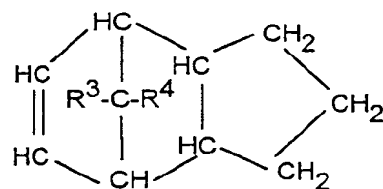
8. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  und  $T_g$ s der Cycloolefinpolymere  $\text{COP}_1$  und  $\text{COP}_2$  um mindestens  $5$  bis  $150^\circ\text{C}$  unterscheiden, wobei  $T_g < T_g$ s gilt.

9. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens 90-100 Gew.-% Cycloolefinpolymere  $\text{COP}_1$  und  $\text{COP}_2$  enthält, wobei der Anteil an  $\text{COP}_1$  99,5 bis 75 Gew.-% und der Anteil an  $\text{COP}_2$  0,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht, beträgt.

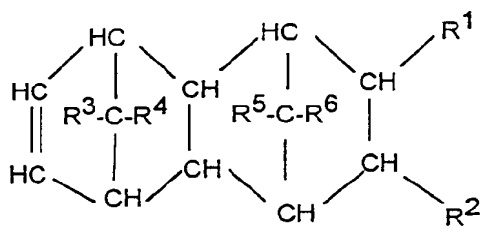
10. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere  $\text{COP}_1$  0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Cycloolefineinheiten der Formeln I, II, III, IV, V oder VI enthält.



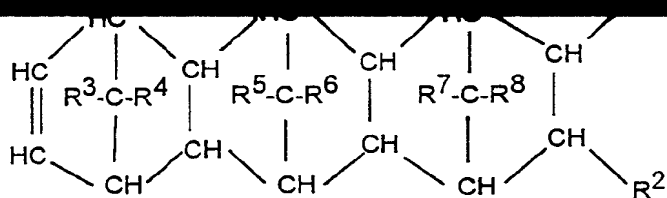
(I)



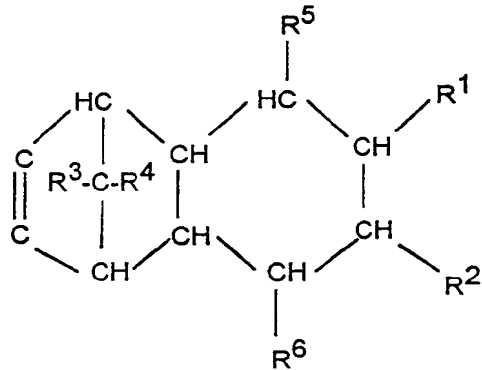
(II)



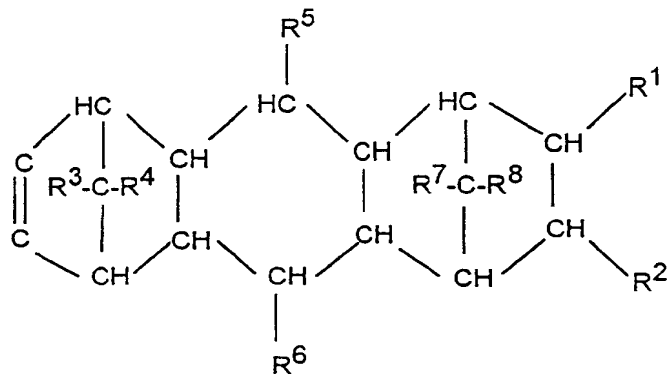
(III)



(IV)



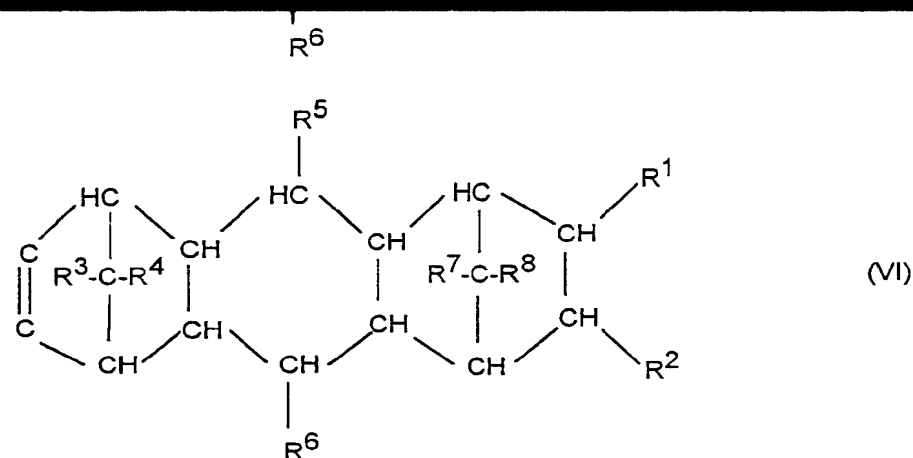
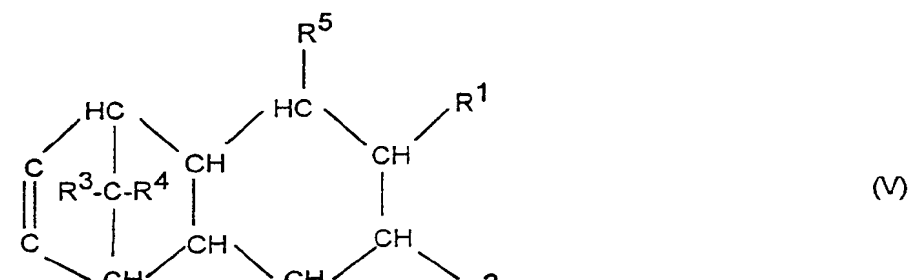
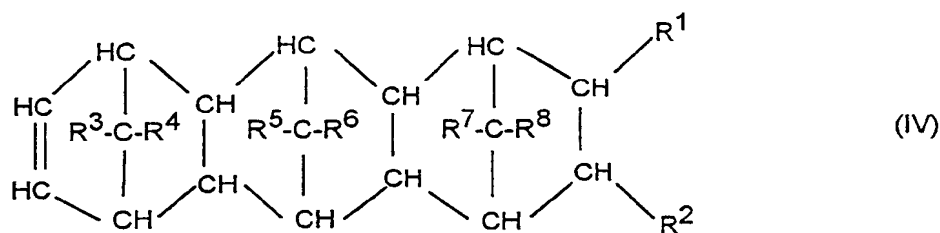
(V)



(VI)

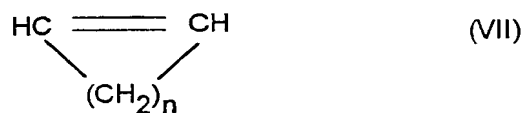
worin  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeuten oder zwei oder mehrere Reste  $R^1$  bis  $R^8$  cyclisch verbunden sind, wobei gleiche





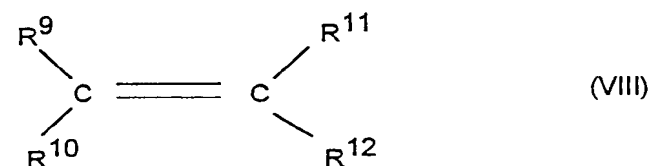
worin  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeuten oder zwei oder mehrere Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^8$  cyclisch verbunden sind, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können.

14. Folie nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere COP<sub>2</sub> ein Cycloolefincopolymer ist und bis zu 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel VII enthält:



worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 10 ist.

15. Folie nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Cycloolefinpolymere COP<sub>2</sub> ein Cycloolefincopolymer ist und bis zu 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefincopolymers, polymerisierte Einheiten eines acyclischen Olefins der Formel VIII enthält:



worin  $\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11}, \text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Kohlenwasserstoffrest,

vorzugsweise einen C<sub>12</sub>-Alkyrest oder C<sub>12</sub>-Alkyrest bedeckt.

16. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Basissenheit und/oder die Deckseiten strömungs- oder Neutralschicht und/oder Antistatistritze aufweist.

17. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Gesamtdicke von 2 bis 8 µm aufweist, wobei die Dicke der Deckseiten 0,5 bis 8 µm beträgt und/oder

18. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie mindestens 2 Deckseiten, vorzugsweise 2 oder 3 Deckseiten, aufweist.

19. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckseiten ein kontinuierliches Antistatmittel enthalten.

20. Verfahren zur Herstellung der Mehrschichtenfolie nach Anspruch 1, bei dem die einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse extrudiert werden, die extrudierte Folie über eine Anzugs- walze angezogen wird, die Folie axial gestreckt wird in einem Langstreckverhältnis von 1,1 : 1 bis 4 : 1 und einem Querstreckverhältnis von 2 : 1 bis 5 : 1, die so erzeugte gestreckte Folie thermisch gegenwärtig, so schnell oder flammablenkend rasch abgekühlt und aufgewickelt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie bei einer Langstrecktemperatur  $t_L$  und bei einer Querstrecktemperatur  $t_Q$  orientiert wird, wobei  $t_L$  und  $t_Q$  mindestens 8 °C unter der  $T_g$  des Cycloolefins oder anderen COE der Basissenheit liegen und  $t_Q$  mindestens 3 °C unter der  $T_g$  des Cycloolefins oder anderen COE der Deckseiten liegt.

22. Verwendung einer Folie nach den Ansprüchen 1 bis 13 zur Herstellung einer markierten Folie.

23. Verwendung einer Folie nach den Ansprüchen 1 bis 13 zur Herstellung einer bedruckten markierten Folie.

24. Klebfolie, entgegengesetzt eine Folie nach den Ansprüchen 1 bis 18, und/oder 17.

- Leerseite -